

## Kernresonanz-Emissionslinien während rascher Radikalreaktionen

### I. Aufnahmeverfahren und Beispiele

J. BARGON, H. FISCHER UND U. JOHNSEN

Deutsches Kunststoff-Institut Darmstadt

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1551—1555 [1967]; eingegangen am 16. Juni 1967)

For the detection of unstable intermediates during rapid chemical reactions an experimental technique has been developed which allows tracing of reactions with reaction times of minutes or seconds by nuclear magnetic resonance spectroscopy. By this technique series of NMR spectra were taken during thermal decomposition of peroxides and azo-compounds, and the following unexpected effect was observed: During some reactions the proton resonance lines of reaction products appear intermediately in emission instead of absorption. The emission lines in the decomposition reactions of dibenzoylperoxide and di-*p*-chlorbenzoylperoxide are treated in detail, and are shown to be due to benzene and chlorobenzene molecules formed in the reactions. Obviously these molecules are formed initially with a negative spin polarization of their proton spin systems which is assumed to be a consequence of a chemically induced dynamic nuclear polarization.

Im Verlauf vieler chemischer Reaktionen treten kurzzeitig instabile Zwischenprodukte auf, die meist nicht quantitativ gefaßt werden können. Zum Nachweis dieser Zwischenprodukte bieten sich im Prinzip empfindliche spektroskopische Methoden an. Ihr Einsatz ist jedoch bei schnellen Reaktionen meist durch zu geringe Registriergeschwindigkeit der Spektrometer begrenzt. In dieser Arbeit werden erstmals Radikalreaktionen, die in wenigen Minuten oder Sekunden ablaufen, durch hochauflösende Protonenresonanz verfolgt. Dazu werden die Kernresonanzspektren verschiedener reagierender Systeme schnell abgetastet, die Signalspannungen aus dem Spektrometer entnommen und auf Magnetband mit hoher Bandgeschwindigkeit gespeichert. Die gespeicherten Spannungen werden nach dem Ende der Reaktionen dem Spektrometer wieder so langsam zugeführt, daß die Spektren in üblicher Weise registriert werden können.

Bei einigen Reaktionen wurde im Verlauf der Untersuchungen folgender unerwarteter Effekt beobachtet: Während der Reaktionen treten Protonenresonanzlinien der neu gebildeten Reaktionsprodukte in Emission auf. Diese Emissionslinien sind bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten zum Teil intensiver als alle Absorptionslinien der Systeme vor und nach der Reaktion.

In der vorliegenden Arbeit wird das entwickelte Speicherverfahren zur Aufnahme schnellveränderlicher Kernresonanzspektren während chemischer Reaktionen beschrieben. Einige Reaktionen, in deren Verlauf Emissionslinien auftreten, werden behan-

delt. In der unmittelbar anschließenden Veröffentlichung II<sup>1</sup> wird eine mögliche Deutung des Effektes angegeben. Die bei den Reaktionen beobachteten Zwischenprodukte sollen in späteren Veröffentlichungen beschrieben werden.

### 1. Das Aufnahmeverfahren

Zur Aufnahme der Spektren wurden die verwendeten Spektrometer (V a r i a n HA 100 und DP 60) durch einen Magnetbandspeicher ergänzt. Die Anordnung der Apparatur im Blockschaltbild zeigt Abb. 1. Während die untersuchten Reaktionen im Meßkopf des Spektrometers abliefen, wurde das Magnetfeld mit einer Frequenz von 5 bis 0,1 Hz sägezahnförmig moduliert und dadurch das gesamte Spektrum in kurzen Zeitabständen periodisch abgetastet. Die erhaltenen Signalspannungen wurden vor der phasenempfindlichen Gleichrichtung auf einer Spur eines handelsüblichen Tonbandes (BASF) mit einem Stereo-Tonbandgerät (U h e r „Stereo-Royal“) bei hoher Bandgeschwindigkeit (19 cm/sec) gespeichert. Auf der zweiten Spur des Tonbandes wurde gleichzeitig die Referenzspannung des phasenempfindlichen Gleichrichters aufgezeichnet. Nach Ablauf der Reaktion wurde der Speicherinhalt bei langsamer Bandgeschwindigkeit, meist 2,4 cm/sec, vor dem phasenempfindlichen Gleichrichter wieder ins Spektrometer eingespeist und in üblicher Weise registriert.

<sup>1</sup> J. BARGON u. H. FISCHER, Z. Naturforschg. **22 a**, 1556 [1967].



Durch die Verminderung der Bandgeschwindigkeit ändern sich die Frequenzen der gespeicherten Wechselspannung. Der phasenempfindliche Gleichrichter erlaubt eine Herabsetzung dieser Frequenzen auf  $1/32$ , eine Verminderung auf  $1/8$  reichte jedoch in allen bisher untersuchten Fällen aus, um die Spektren zu registrieren. Die Spektren werden durch den Speichervorgang nicht verzerrt.

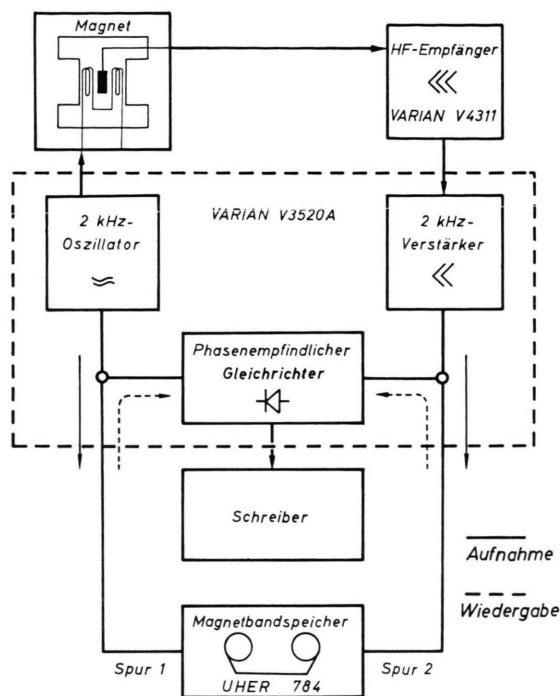


Abb. 1. Blockschaltbild der Apparatur zur Aufnahme schnell veränderlicher Kernresonanzspektren.

## 2. Kernresonanzspektren reagierender Systeme

Mit dem beschriebenen Speicherverfahren wurden zunächst Folgen von Kernresonanzspektren während des thermischen Zerfalls einiger Peroxide und Azoverbindungen in Lösung aufgenommen. Die vorbereiteten Lösungen wurden in kaltem Zustand (Zimmertemperatur) in den vorgewärmten Meßkopf des Spektrometers eingebracht, der auf der gewünschten Reaktionstemperatur, meist 50 bis 150 °C, gehalten wurde. Nach 0,5 bis spätestens 1,5 Minuten erreichten die Lösungen die Reaktionstemperatur und die Reaktion setzte voll ein, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur in weiten Grenzen variiert werden konnte.

Als typische Beispiele werden im folgenden der thermische Zerfall von Dibenzoylperoxid und von Di-p-chlorbenzoylperoxid in Cyclohexanon als Lösungsmittel behandelt. Di-p-chlorbenzoylperoxid wurde von der Oxydo-GmbH, Emmerich/Rh., bezogen, alle anderen Chemikalien waren Produkte der E. Merck AG., Darmstadt.

### 2.1. Der thermische Zerfall des Dibenzoylperoxids

Die Abb. 2 zeigt vier charakteristische Spektren, die während des Zerfalls von Dibenzoylperoxid (BPO) in Cyclohexanon bei 110 °C nach verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommen wurden. Die Resonanzlinien des Lösungsmittels liegen außerhalb der Darstellung bei  $\delta = 1,6$  bis  $\delta = 2,4$ . Sie zeigen keine Besonderheiten und sind für die weitere Diskussion ohne Bedeutung.

Zu Beginn der Reaktion wird das Spektrum des BPO beobachtet (Abb. 2, unten). Es besteht aus zwei Liniengruppen, die den Ortho- ( $\delta = 8,0 - 8,1$ ) und den Meta- und Para-Protonen ( $\delta = 7,5 - 7,8$ ) zugeordnet werden. Wenn die Reaktion fortschreitet, erscheint zusätzlich im Spektrum bei  $\delta = 7,31$  die scharfe Resonanzlinie des Benzols (Abb. 2, untere Mitte), jedoch mit ungewöhnlichen Eigenschaften: Das Signal dieser Protonen ist gegenüber allen anderen Linien des Spektrums und gegenüber den sonst üblichen Absorptionslinien invertiert. Das heißt, diese Linie tritt nicht in Absorption, sondern in Emission auf. Die Intensität dieser invertierten Linie erreicht unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen nach etwa 2,5 Minuten ein Maximum, und sinkt dann wieder ab, bis sie nach etwa 7 Minuten völlig verschwunden ist. Anschließend erscheint die Linie des Benzols in Absorption (Abb. 2, obere Mitte) und erreicht nach Ablauf der Reaktion nach etwa 12 Minuten (Abb. 2, oben) eine konstante Endintensität. Die in Abb. 3 dargestellte periodische Registrierung dieser Linie zeigt ihren Intensitätsverlauf und ihre Polarität während der Reaktion, aber diesmal bei 40 MHz Meßfrequenz.

Die Behauptung, daß bei den invertierten Linien wirklich Emissionslinien vorliegen und nicht etwa durch apparative Effekte veränderte Absorptionskurven, beruht auf folgenden Überlegungen: Die Signalspannung einer solchen Emissionslinie wächst zunächst mit fortschreitender Reaktionszeit, durchläuft ein Maximum und klingt ab, ohne daß sich ihre Phasenbeziehung zum angelegten hochfrequenten

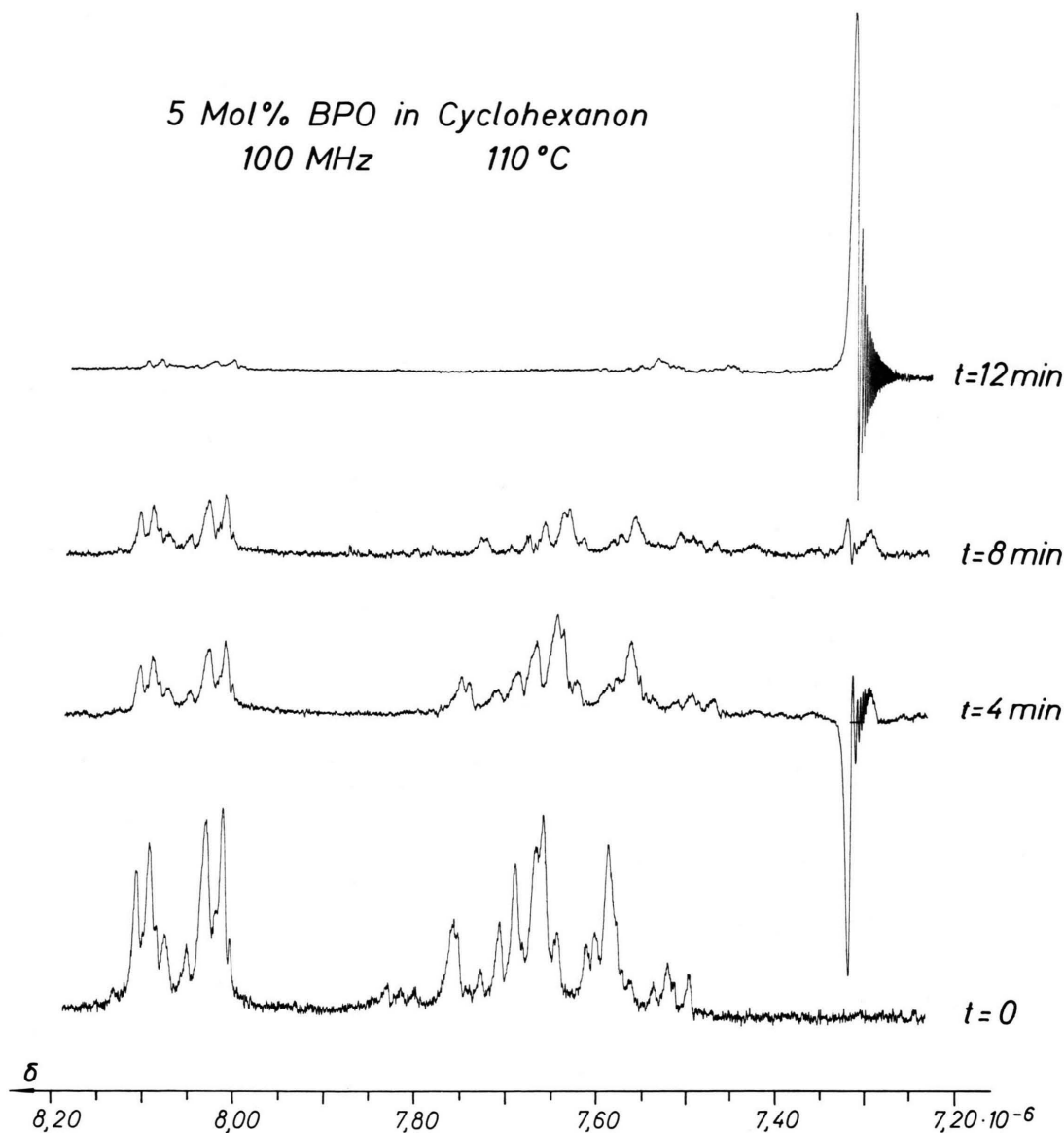


Abb. 2. Kernresonanzspektren während des thermischen Zerfalls von Dibenzoylperoxid nach verschiedenen Reaktionszeiten (Meßfrequenz 100 MHz).

ten Wechselfeld ändert. Wenn aber die Signalspannung den Wert Null erreicht, springt ihre Phase plötzlich um  $180^\circ$ , so daß die Resonanzlinie von nun an in Absorption erscheint. Läge ein apparativer Effekt vor, so müßte sich dagegen die Phasenbeziehung stetig ändern, d. h. die Emissionslinie müßte zunächst in eine Dispersions- und dann in eine Absorptionslinie übergehen. Außerdem sollten bei apparativ bedingter Phasendrehung alle Reso-

nanzlinien der Lösung beeinflußt werden. Dies wird aber nicht beobachtet.

Gibt man andererseits Benzol bereits vor der Reaktion zu der Lösung hinzu, so zeigt dieses zugegebene Benzol während der gesamten Reaktion ein normales Absorptionsspektrum mit konstanter Intensität, das sich mit dem Spektrum der reagierenden Lösung überlagert. Man kann auf diese Art erreichen, daß überhaupt keine Emission mehr auftritt,

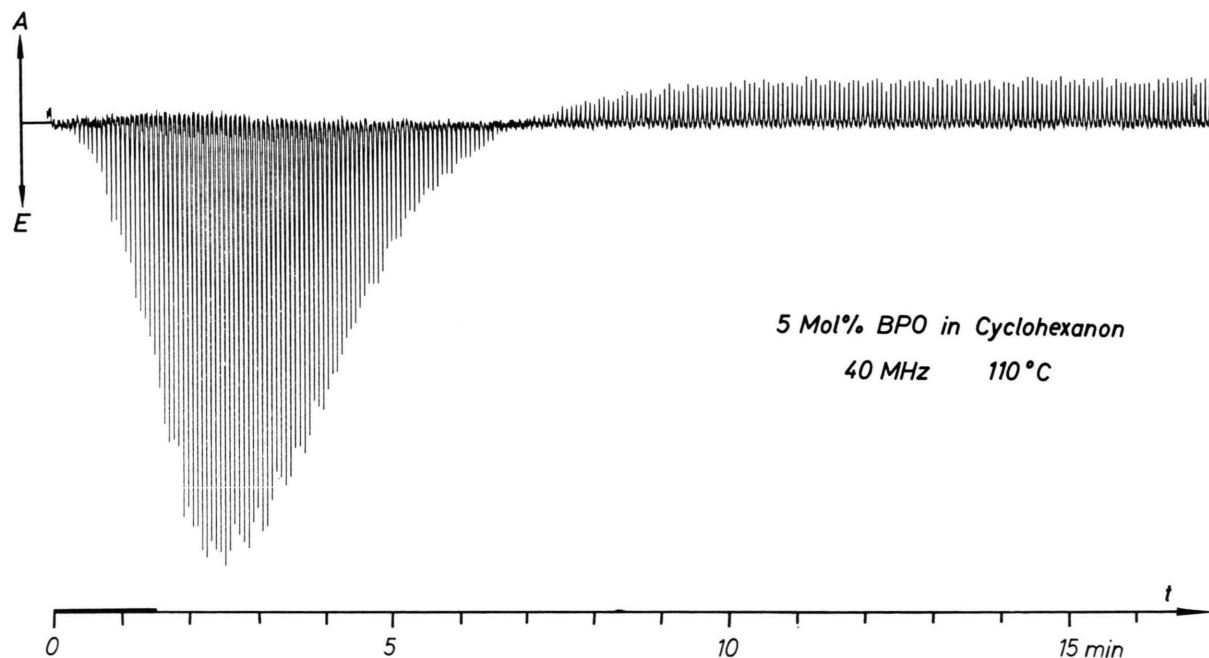


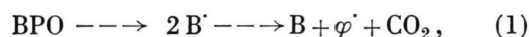
Abb. 3. Amplitudenverlauf der Benzolresonanzlinie (Meßfrequenz 40 MHz).

sondern daß die Benzol-Absorption nur ein Minimum durchläuft.

Die anderen schwachen Liniengruppen, die das Spektrum nach der Reaktion außer der Benzol-Resonanzlinie zeigt, konnten durch Vergleich mit Kernresonanzspektren von Benzoesäureestern mit großer Wahrscheinlichkeit dem  $\alpha$ -Benzoyloxy-Cyclohexanon zugeordnet werden. Auch gaschromatographisch wurden als wesentliche Reaktionsprodukte dieser hochsiedende Benzoesäureester und Benzol nachgewiesen. Diese Befunde ergänzen und bestätigen die schon früher von anderen Autoren entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus des thermischen Zerfalls von BPO<sup>2</sup>. Für die hier vorliegenden speziellen Bedingungen, nämlich eine Zerfallstemperatur von 110 °C und Cyclohexanon als Lösungsmittel, können die wesentlichen Reaktionen wie folgt formuliert werden:

Die BPO-Molekel zerfallen zunächst in zwei Benzoyloxy-Radikale B' (1). Ein Teil dieser Radikale, unter den vorliegenden Bedingungen etwa die Hälfte, gibt CO<sub>2</sub> ab und geht in Phenyl-Radikale  $\varphi'$  über. Die Phenyl-Radikale spalten vom Lösungsmittel L Wasserstoff ab, es entstehen Lösungsmittel-

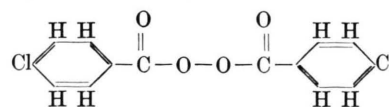
Radikale L' und Benzol (2). Die Lösungsmittel-Radikale L' reagieren mit den Benzoyloxy-Radikalen B' und bilden den beschriebenen Ester E (3).



Andere Reaktionsprodukte entstehen unter den hier herrschenden Bedingungen in so geringem Maße, daß sie im Kernresonanzspektrum nicht nachgewiesen werden konnten. Die Emissionslinien im Kernresonanzspektrum sind mit der Reaktion (2) verknüpft, bei der aus einem Phenyl-Radikal  $\varphi'$  und einer Lösungsmittel-Molekel L eine Benzolmolekel und ein Lösungsmittelradikal L' entstehen. Die neu gebildeten Benzol-Molekeln verursachen die scharfe Emissionslinie.

## 2.2. Der thermische Zerfall von Di-p-chlorbenzoylperoxid

Das Di-p-chlorbenzoylperoxid (CBPO)



<sup>2</sup> C. G. SWAIN, W. H. STOCKMAYER u. J. T. CLARKE, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5466 [1950].



zerfällt in protonenreichen Lösungsmitteln weitgehend nach demselben Zerfallsschema wie BPO, denn die Erscheinungen in den Kernresonanzspektren während des Zerfalls ähneln denen, die beim BPO beobachtet wurden. Da im CBPO keine Para-Protonen in den Phenylgruppen vorkommen, ist das Kernresonanzspektrum der Ausgangsverbindung CBPO viel einfacher als das von BPO. Die Ortho- und Meta-Protonen verursachen ein  $A_2B_2$ -Spektrum, dessen Resonanzlinien bei 100 MHz Sendefrequenz und Cyclohexanon als Lösungsmittel bei  $\delta = 7,60$ ; 7,69; 8,01 und 8,09 liegen. Wenn der Zerfall der CBPO-Molekel in Gang gekommen ist, erscheint bei  $\delta = 7,34$  eine Emissionslinie, die anschließend verschwindet und schließlich als Absorptionslinie an der gleichen Stelle wiederkehrt. Die Lage der Resonanzlinie und das Gaschromatogramm der Produkte beweisen, daß die Emissionslinie entstehendem Chlorbenzol zugeordnet werden muß. Die fünf Protonen des Chlorbenzols unterscheiden sich so wenig voneinander, daß selbst bei 100 MHz Sendefrequenz nur eine schmale Resonanzlinie ohne Feinstruktur beobachtet wurde. Der zeitliche Intensitätsverlauf der Chlorbenzol-Resonanzlinie entspricht dem der Benzol-Resonanzlinie in Abb. 3. Zur Erzielung eines völlig gleichen Verlaufs müssen jedoch die Reaktionstemperaturen um etwa  $10^\circ\text{C}$  höher gewählt werden, da durch den elektronegativen Chlor-Substituenten in Para-Stellung die Zerfallskonstante des CBPO kleiner als die des BPO ist<sup>2</sup>.

### 2.3. Andere Reaktionsbeispiele

Ähnliche Effekte konnten auch während des Zerfalls anderer Peroxide und Azoverbindungen in geeigneten Lösungsmitteln beobachtet werden, z. B. von Diacetyl-, Dipropionyl-, Dicaprylyl-, Dipelargonyl-, Didecanoyl-, Dilauroyl-, Di-2,4-dichlorbenzoylperoxid, Diazoaminobenzol, Diazo-1-cyanocyclohexan und Azodiisobutyronitril. Die bisher aufgenommenen Spektren dieser Systeme sind meist sehr linienreich. Ihre Interpretation ist durch die Vielfalt der Reaktionsprodukte erschwert. Zum Teil treten während der Reaktion intermediär auch ungewöhnlich starke Absorptionslinien auf. Im einzelnen sollen diese Systeme in späteren Arbeiten behandelt werden.

## 3. Diskussion

Wie aus den untersuchten Beispielen hervorgeht, können während rascher chemischer Reaktionen im

Kernresonanz-Spektrum reagierender Lösungen intermediär Emissionslinien auftreten. Diese wurden bei den behandelten Systemen neu aus der Reaktion hervorgehenden Benzol- oder Chlorbenzole molekeln zugeordnet. Würden sie nämlich zu den Radikalen der Reaktion gehören, so müßte wegen der skalaren Kopplung der Radikal- und Protonenspins, insbesondere im Fall des Phenylradikals<sup>3</sup>, die Resonanzlinie im Spektrum weit von der Linie des Benzols entfernt liegen und außerdem müßte sie, infolge der Kopplung und der kurzen Lebensdauer des Radikals, sehr breit sein. Tatsächlich haben aber die Linien in Emission sogar eine geringere Halbwertsbreite als anschließend in Absorption, wobei sich die Lage der Linie nicht ändert. Diese Befunde verknüpfen daher eindeutig die beobachteten Resonanzlinien mit stabilen diamagnetischen Endprodukten der Zerfallsreaktion.

Das Auftreten von Emissionslinien zeigt andererseits, daß die zugehörigen Molekeln mit einer negativen Polarisation ihres Protonenspin-Systems aus der Reaktion hervorgehen, die weit von der Polarisation im thermischen Gleichgewicht abweicht. Diese während des Reaktionsablaufes aufgebaute negative Polarisation klingt in den neu gebildeten Molekeln auf den positiven Gleichgewichtswert ab, der im Spektrum zu einer Absorptionslinie führt. Da im Experiment die Bildungsrate neuer Molekeln mit negativer Spinpolarisation bis zum Erreichen der Zerfallstemperatur zunächst kurzzeitig ansteigt, dann aber bis zum Ende der Zerfallsreaktion stetig abfällt und da die negative Polarisation in allen gebildeten Molekeln abklingt, zeigt sich im Spektrum der beobachtete Intensitätsverlauf der Emissions- und Absorptionslinien (Abb. 3).

Die während der Zerfallsreaktion erzeugte negative Polarisation des Protonenspin-Systems wird vermutlich durch eine dynamische Kopplung des Radikalelektrons mit den Protonen desselben Radikals hervorgerufen, denn Resonanzlinien des nicht an der Reaktion beteiligten Lösungsmittels bleiben unverändert. Der hier erstmals beobachtete Effekt stellt also vermutlich eine „chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation von Protonen“ dar. Diese Deutung wird im einzelnen in der folgenden Arbeit<sup>1</sup> behandelt.

Wir danken Herrn Professor Dr. HELLWEGE für Diskussionen und für Förderung dieser Arbeit.

<sup>3</sup> J. E. BENNETT, B. MILE u. A. THOMAS, Proc. Roy. Soc. London A **293**, 246 [1966].